

特開平7-237921

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 F 11/46

B 0 1 D 53/50

53/77

C 0 4 B 11/02

識別記号

1 0 2 G 9040-4G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/ 34

1 2 5 E

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-28370

(22)出願日 平成6年(1994)2月25日

(71)出願人 00006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 多谷 淳

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 藤田 浩

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 小竹 進一郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社本社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

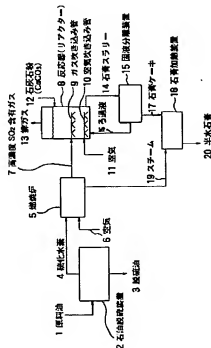
(54)【発明の名称】 硫化水素からの半水石膏の製造方法

(57)【要約】

【目的】 硫化水素を出発原料とし、建材用石膏ボードなどに使用される半水石膏を製造する方法に関する。

【構成】 原料油から分離された硫化水素を燃焼させて得られる高温度SO<sub>2</sub>含有ガスをリアクターに導入して水スラリーに接触させ、石灰石粉(CaCO<sub>3</sub>)及び空気を供給してSO<sub>2</sub>の吸収、酸化及び中和を行わせて石膏スラリーとし、この石膏スラリーを固液分離して得られる石膏ケーキを前記燃焼工程で発生する熱を熱源として加熱し半水石膏とする硫化水素からの半水石膏の製造方法。

【効果】 同一プロセス内で発生する熱を有効に利用した効率的なプロセスである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(a)乃至(d)の工程よりなることを特徴とする硫化水素からの半水石膏の製造方法。

(a) 原料油から分離された硫化水素を燃焼させて高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガスを得る燃焼工程。

(b) 前記燃焼工程から排出される高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガスをリアクターに導入してリアクター内の水スラリーに接触させると共に該リアクター内の水スラリーに石灰石粉 ( $\text{CaCO}_3$ ) 及び空気を供給して  $\text{SO}_2$  の吸収、酸化及び中和を行わせて石膏スラリーとする反応工程。

(c) 前記反応工程から抜き出される石膏スラリーを固液分離して石膏ケーキを得る石膏分離工程。

(d) 前記石膏分離工程からの石膏ケーキを加熱器に導入し、前記燃焼工程で発生する熱を熱源として石膏ケーキを加熱することによって半水石膏とする石膏加熱工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は石油精製工場の石油脱硫工程から排出される硫化水素を出発原料とし、建材用石膏ボードなどに使用される半水石膏を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 我国で使用される重油や軽油の脱硫に伴って副生する硫化水素はそのほとんどが元素硫黄に変換して回収されている。このような形で回収される元素硫黄の量は年々増加し、1993年度は162万トン/年に達すると推定され、元素硫黄の余剰問題が深刻化している。元素硫黄の我国における用途は硫酸製造が最も多くその他は二硫化炭素、合成繊維、加工硫黄、無機薬品、洗剤、化成品、紙パルプに使用されているが必要量は91万トン/年(1992年末実績)程度である。余剰の元素硫黄は海外への輸出に向けられているものの、輸出力に限界があって、国内での余剰対策が必要である。一方、石膏はボード工場やセメント工場での需要が旺盛で年間需要量は約950万トン/年(元素硫黄換算177万トン/年)に上り、供給不足を補うために約400万トン/年(元素硫黄換算70万トン/年)の天然石膏が海外から輸入されている。しかも石膏は、今後も石膏ボード建材用などとして需要が伸びると予想されている。

従来、石油脱硫工程から排出される硫化水素はそのほとんどがクラウス反応により元素硫黄として回収されており、半水石膏として回収する方法は知られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記従来技術の問題点を解決し、従来は石油脱硫に伴って元素硫黄の形で回収されていた石油中の硫黄分を、過剰生産状態にある元素硫黄としてではなく、需要の伸びが見込まれている半水石膏として回収することのできる硫化水素からの半水石膏の新しい製造方法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、元素硫黄の用途開発の一環としてなされたものであって、次の(a)乃至(d)の工程よりなることを特徴とする硫化水素からの半水石膏の製造方法である。

(a) 原料油から分離された硫化水素を燃焼させて高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガスを得る燃焼工程。

(b) 前記燃焼工程から排出される高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガスをリアクターに導入してリアクター内の水スラリーに接触させると共に該リアクター内の水スラリーに石灰石粉 ( $\text{CaCO}_3$ ) 及び空気を供給して  $\text{SO}_2$  の吸収、酸化及び中和を行わせて石膏スラリーとする反応工程。

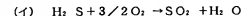
(c) 前記反応工程から抜き出される石膏スラリーを固液分離して石膏ケーキを得る石膏分離工程。

(d) 前記石膏分離工程からの石膏ケーキを加熱器に導入し、前記燃焼工程で発生する熱を熱源として石膏ケーキを加熱することによって半水石膏とする石膏加熱工程。

【0005】 石油脱硫工程から分離される硫黄化合物の形態は硫化水素である。硫化水素は有害でありそのままでは利用できないので、現状はクラウス反応を利用して元素硫黄として回収されている。本発明の方法は、この石油精製プロセスにおける脱硫工程から大量に製造されている硫化水素を出発原料として、石膏ボード建材用などに需要の伸びが予想されている半水石膏を製造するものであって、反応により生成した二水石膏のケーキを乾燥し、さらに焼成して半水石膏とするための熱源として同一プロセス内の他の工程から得られる熱を利用することを特徴とする効率のよい半水石膏の製造方法である。

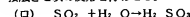
## 【0006】

【作用】 以下、本発明の方法を図面を参照して工程順に従って説明する。図1は本発明の1実施態様を示す概略フロー図である。石油脱硫工程では、原料油1を石油脱硫装置2で脱硫処理し脱硫油3が製造される。この脱硫工程自体は公知の方法であり、原料油中の硫黄分は硫化水素4として回収される。本発明の方法においては先ず燃焼工程で前記石油脱硫装置2から排出される硫化水素4と空気6を燃焼炉5に供給し、次の反応を行わせて、 $\text{SO}_2$  含有量が8〜12容量%の高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガス7を得る。



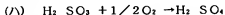
上記反応の  $\text{O}_2$  は空気中の酸素を示す。  $\text{H}_2\text{S}$  5単位  $\text{kg}$  当りの反応熱は3647  $\text{kcal}$  の発熱反応である。燃焼工程から排出されるガスの組成代表例は容量%で、 $\text{SO}_2$  : 8%、 $\text{H}_2\text{O}$  : 8%、 $\text{O}_2$  : 8%、 $\text{N}_2$  : 76%である。

【0007】 燃焼工程で得られた高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガス7を反応工程の反応器8(リアクター)へ供給し、水と接触させ次の反応を行わせる。



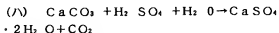
3

ガスは水面下で開口したガス吹き込み管9を介して供給し水中に分散させるが、固定式スパージャー、アーム回転式スパージャーあるいはロータリーアライザーなど、微細な気泡を発生させる機能を有したリアクターを使用する。SO<sub>2</sub>ガスの吸収をよくし、石灰石粉との反応を完全に行わせるためにはガスの吐出口は深い位置にあるのが好ましく、液深は1m以上となるようにする。水中で生成したH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>は瞬時に酸化してH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とすることによって(ロ)の反応が逆行してSO<sub>2</sub>吸収が不良にならないようにする。酸化反応は次式のとおりである。



この反応はガス中に含まれる酸素(O<sub>2</sub>)が水中へ溶解することによって進行するが、酸素の溶解度が小さいので、過剰の酸素含有ガスを微細気泡として水中に分散させ、吸収したSO<sub>2</sub>の全部が完全に酸化されてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>になるようにするのが好ましい。通常は酸素含有ガスとして空気11を使用し、燃焼工程からの高濃度SO<sub>2</sub>含有ガスと共に空気吹き込み管10を介してリアクター8に導入して水中に分散せよ。よい。

【0008】リアクター8内の水は、生成したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>によって強い酸性となるが、強酸性水はSO<sub>2</sub>吸収の妨げとなるので、アルカリ性物質を添加して中和する必要がある。本発明ではH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と反応して石膏を生成させるため、アルカリ性物質としてはカルシウム化合物を選ぶ必要がある。カルシウム化合物としては資源が豊富で安価な石灰石(CaCO<sub>3</sub>)が好ましい。石灰石は粉砕された粉粒体を使用し、水中で次の反応を行わせる。



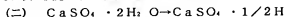
石灰石粉12は溶解しながら、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と反応し、二水石膏CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oの結晶となって析出する。CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oの結晶の大きさは約100μmの板状であり、これによってリアクター内の水は、石膏結晶粒子が懸濁した石膏スラリーになる。石灰石粉12の供給量はSO<sub>2</sub>吸収量に見合って決定されるが、通常はリアクター8内のpHを概し、pHが2～7の弱酸性領域に保たれるように供給量を制御する。このようにして水中に分散されたガス中のSO<sub>2</sub>は吸収されSO<sub>2</sub>を含まない排ガス13がリアクター8から放散される。

一方、リアクター8内の石膏の量はSO<sub>2</sub>の吸収量の増加に伴って増大し、石膏のスラリー濃度が增大する。懸濁している石膏の濃度が30wt%を超えようになると、流動性が不良となり、攪拌が難しくなるので、石膏スラリーの一部を抜き出し石膏分離工程へ送る。リアクター8内の液量の減少分は適宜補給水を添加して調整する。リアクター8から抜き出された石膏スラリー14は石膏分離工程へポンプ輸送され、遠心分離機などの固液分離装置15により石膏ケーキ17とろ過液16に分離

4

される。ろ過液16は反応工程への補給水の一部としてリアクター8に返送され循環使用される。

【0009】一方、分離された石膏ケーキ17は通常7重量%前後の付着水を有しているが、ベルトコンベアで石膏加熱工程へ送られる。石膏加熱工程では、乾燥炉や焼成炉などの石膏加熱装置18により石膏ケーキ17の付着水を蒸発乾燥させ、二水石膏結晶の粉体を得るとともに次の反応により半水石膏20を生成させる。



この反応は焼成と言われるもので、二水石膏の粉体を120～150℃に加熱することで行う。本発明においてはこの石膏加熱工程における石膏加熱装置18の熱源として、前記酸化水素の燃焼工程で発生する反応熱を利用する。硫化水素単位kg当りの反応熱は3647kcalであり硫黄の単位モル当りの発熱量に換算すると124kcal/モルである。一方、(二)の反応は硫黄単位モル当りの吸熱量で表すと、19.5kcal/モルであり、石膏ケーキ付着水7重量%の蒸発乾燥及び石膏ケーキの20℃から120℃への加熱による顕熱の補給を加算すると46kcal/モルとなるから、石膏加熱工程で必要な熱量の全ては硫化水素の燃焼による発熱量で理論的に満たせることとなる。従って熱回収時の熱効率を考慮しても、プロセス外からの熱の補給は全く不要か、必要とする場合であっても極くわずかでよい。

【0010】燃焼工程で発生する熱を石膏加熱工程に伝導する手段としては図1の例のようにスチーム19を介する方法や石膏加熱装置18を焼成炉やギルンの形とし、燃焼工程と合体させて燃焼ガスで直接加熱する方法がある。(二)の反応によって得られる半水石膏は常圧下で120～150℃で焼成して得られるβ型半水石膏又は焼石膏と呼ばれるものである。本発明の方法によって得られる半水石膏は、原料として硫化水素を燃焼させて得られる高濃度SO<sub>2</sub>含有ガスを用いているので純度95重量%以上の高純度品であり、そのまま石膏ボード製造工場へ送り、建材原料として利用することができる。

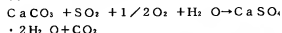
【0011】

【実施例】以下実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明する。図1に示したフローにおいて、石油脱硫装置2から得られる硫化水素4を空気6と共に燃焼炉5へ送り燃焼させた。燃焼炉5では硫化水素の1kg当り7.8m<sup>3</sup>Nの空気6を送風して硫化水素を燃焼させ、この燃焼熱で硫化水素1kg当り4.5kgの200℃のスチーム19を発生させた。燃焼炉5から出る高濃度SO<sub>2</sub>含有ガス7はSO<sub>2</sub>:8容量%、H<sub>2</sub>O:8容量%、O<sub>2</sub>:8容量%、N<sub>2</sub>:76容量%から成り、石膏発生量は硫化水素1kg当り8.1m<sup>3</sup>Nであった。反応工程はガス吹き込み管9を有するリアクター8で構成され、リアクター8は槽型で水が貯留している。この

5

ス吹き込み管から吹き込まれた高濃度  $\text{SO}_2$  含有ガス7は水中へ微細気泡となって分散し上昇する間に  $\text{SO}_2$  が水に吸収され水面からは  $\text{SO}_2$  を含まないガスとして放出される。水に吸収された  $\text{SO}_2$  はその全てが空気吹き込み管10を介して水中で微細気泡となるように送風される空気11により直ちに酸化されて  $\text{H}_2\text{SO}_4$  となる。送風量は硫化水素1kg当り3.1  $\text{m}^3$  Nとした。この空気の微細気泡が水中を上昇する間に  $\text{O}_2$  がガス成分の一部が吸収され残りは燃焼工程からのガスと完全

【0012】一方、リアクター8内には石灰石粉 ( $\text{CaCO}_3$ ) 12を供給し、生成した  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を中和し石膏を析出させる。石灰石粉は平均粒径15  $\mu\text{m}$  程度に微粉化された工業製品を利用し、リアクター内の水のPHが2~7の弱酸性領域に保たれるように供給量を制御した。使用した石灰石の純度 ( $\text{CaCO}_3$  含有率) は95重量%、供給量は吸収された  $\text{SO}_2$  1kg当り1.73kgであり、リアクターでの反応率は95モル%であった。石灰石粉はリアクター内で  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と反応し二水石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶となって析出する。リアクター内の反応を総括して記述すると次のとおりである。



この反応は8.25 kcal/モルの発熱反応であり、リアクター内を常圧に保ちながら反応させたので、水が蒸発して温度は69℃に保たれた。蒸発量は吸収した  $\text{SO}_2$  1kg当り2.4kgになるのでリアクター内の液面一定制御弁を介して外部から補給水を入れ、水位を一定に保持した。

6

【0013】リアクター内の水位は  $\text{SO}_2$  が水の吸収を完全にするためにガス吹き込み管のガス吐出位置が液深1m以上となるようにした。また、石灰石粉の反応率は95モル%以上とし、石膏中への未反応石灰石混入割合を少なくするため (石膏の純度を高めるため) リアクター内の水スラリー貯留量は  $\text{SO}_2$  がガス1kg当り200リットルとした。

【0014】次に、 $\text{SO}_2$  の吸収によって石膏が生成するので、リアクター内の石膏スラリー濃度が30重量%に保たれるように抜き出し量を加減調整しながら石膏スラリー14を抜き出し、固液分離装置15へポンプ輸送した。抜き出し量は240kg/hであった。固液分離装置15では一般に使われる遠心分離機によって石膏ケーキ17とろ過液16に分離しろ過液16は反応工程への補給水として循環使用した。

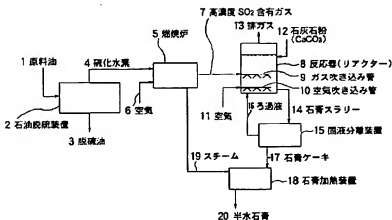
【0015】固液分離工程で分離された約7重量%の付着水を保有した石膏ケーキ17は77kg/hであった。この石膏ケーキを加熱工程へ送り、スチーム19によって加熱された石膏加熱装置18内において常圧下120~150℃に加熱して熱処理し、付着水及び結晶水を気化させ半水石膏 (焼石膏) 20を得た。半水石膏の生成量は61kg/hで純度は96重量%であった。

【0016】

【発明の効果】 硫酸酸化物による大気環境汚染を抑制するため、石油製品の低硫黄化が必要であり、これに伴って石油精製工場の石油脱硫工程から回収される硫黄の余剰対策が必要となってきている。本発明はこのような石油脱硫工程から回収される硫化水素を硫黄に変換することなく、硫化水素から直接半水石膏を得る新しい方法を提供するものであり、同一プロセス内で発生する熱を有効に利用した効率のよい半水石膏の製造方法であり、その工業的な意義は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施態様を示す概略フロー図。



【図1】